

**Frame-supported pellicle for photolithography**

Patent Number: ☐ US5378514  
Publication date: 1995-01-03  
Inventor(s): HAMADA YUICHI (JP); NAGATA YOSHIHIKO (JP); KASHIDA MEGURU (JP);  
KUBOTA YOSHIHIRO (JP)  
Applicant(s): SHINETSU CHEMICAL CO (JP)  
Requested Patent: ☐ JP6067409  
Application  
Number: US19930103925 19930806  
Priority Number  
(s): JP19920245827 19920821  
IPC Classification: B32B3/00  
EC Classification: G03F1/14D  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

Proposed is a novel frame-supported pellicle for dust-proof protection of a photomask used in the photolithographic patterning work in the manufacture of semiconductor devices and the like. The frame-supported pellicle of the invention consists of a pellicle membrane made from a specific fluorocarbon-containing polymer which is adhesively bonded in a slack-free fashion to a surface of a rigid pellicle frame by means of a hot-melt adhesive which is a fluorocarbon-containing polymer of the same type as or similar to the fluorocarbon-containing polymer of the membrane so that no problems are involved in the adhesive bonding relative to the compatibility between the adhesive and the membrane which otherwise is poorly susceptible to adhesive bonding.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-67409

(43) 公開日 平成6年(1994)3月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/14	J	7369-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-245827

(22) 出願日 平成4年(1992)8月21日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 浜田 裕一

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 永田 愛彦

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72) 発明者 榎田 周

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リソグラフィー用ベリクル

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はL S I、超L S Iなどの半導体装置、液晶表示板製造時のゴミよけ用に 500nm以下の露光方式で使用される、接着強度が大きく、光劣化しないリソグラフィー用ベリクルの提供を目的とするものである。

【構成】 本発明のリソグラフィー用ベリクルは、フッ素系有機物からなるベリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなることを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系有機物からなるベリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなることを特徴とするリソグラフィー用ベリクル。

【請求項2】 フッ素系有機物が環構造を有する非晶質な化合物である請求項1に記載したリソグラフィー用ベリクル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリソグラフィー用ベリクル、特にL S I、超L S Iなどの半導体装置あるいは液晶表示板を製造する際のゴミよけとして使用される、実質的に500nm以下の光を用いる露光方式における帯電防止されたリソグラフィー用ベリクルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 L S I、超L S Iなどの半導体装置あるいは液晶表示板などの製造においては、半導体ウェハーあるいは液晶用原版に光を反射してパターンニングを作成するのであるが、この場合に用いる露光原版にゴミが付着していると、このゴミが光を吸収したり、光を曲げてしまうため、転写したパターンニングが変形したり、エッジががさついたものとなるほか、白地が黒く汚れたりして、寸法、品質、外観などが損なわれ、半導体装置や液晶表示板などの性能や製造歩留りの低下を来すという問題があった。このため、これらの作業は通常クリーンルームで行われているが、このクリーンルーム内でも露光原版を常に清浄に保つことが難しいので、露光原版の表面にゴミよけのための露光用の光をよく通過させるベリクルを貼着する方法が行なわれている。

【0003】 この場合、ゴミは露光原版の表面上には直接付着せず、ベリクル上に付着するため、リソグラフィー時に焦点を露光原版のパターン上に合わせておけば、ベリクル上のゴミは転写に無関係となるのであるが、このベリクル膜は光を良く通過させるニトロセルロース、酢酸セルロースなどからなる透明な膜をアルミニウム、ステンレス、ポリエチレンなどからなるベリクル枠の上部にベリクル膜の良溶媒を塗布し、風乾して接着する（特開昭58-219023号公報参照）か、アクリル樹脂やエポキシ樹脂などの接着剤で接着し（米国特許第4・861・402号明細書、特公昭63-27,707号公報参照）、ベリクル枠の下部には露光原版が装着されるために、ポリブテン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂などからなる粘着層、および粘着層の保護を目的とした離型層（セパレーター）で構成されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この、ベリクル構成物の中では、ベリクル膜およびベリクル枠に膜を固着させる接着剤がリソグラフィー時に直接露光光源に曝されるために、耐久性が特に重要であり、この接着剤は数ミク

ロンの超薄膜を枠に常時張った状態で接着させておくことが必要であるため、ベリクルの性能上重要な材料である。しかし、従来使用されているアクリル系接着剤やエポキシ系接着剤では接着強度が不十分であったり、接着面積が一定しないために、シワも発生するなどの信頼性に欠けるものであり、さらにこれらの接着剤は露光光源による光劣化が激しく、ある程度使用すると接着剤が固化、分解してこれがゴミ発生源となり、さらにベリクル膜の張力変化で膜が剥離したり、亀裂を起すという欠点がある。また、ベリクル膜の材質として非晶質のフッ素化ポリマーを用いた場合、フッ素ポリマーは離型性にすぐれているためにアクリル系接着剤やエポキシ系接着剤では実用的な接着力を得ることが不可能である。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような不利を解決したリソグラフィー用ベリクルに関するもので、これはフッ素有機物からなるベリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなることを特徴とするものである。

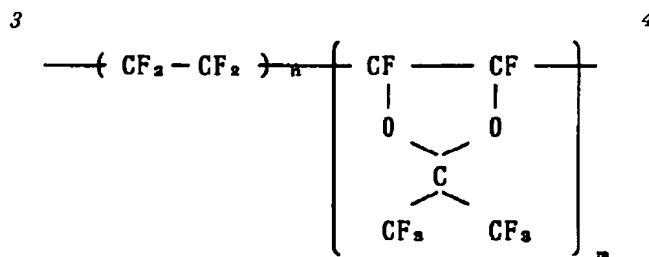
【0006】 すなわち、本発明者らは前記したような不利を伴わないベリクルを開発すべく種々検討した結果、ベリクル膜をフッ素系有機物からなるものとしたときに、このベリクル膜をベリクル枠に接着するための接着剤をこのベリクル膜と同種または類似のフッ素系有機物からなるものとすれば、この接着剤が接着強度の大きいもので実質的に光劣化もしないものであるので、長寿命で高性能のベリクルを得ることができることを見出し、このベリクル膜についても本発明者らがすでに提案しているようなフッ素系の重合体を使用すればよいということを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

## 【0007】

【作用】 本発明はリソグラフィー用ベリクルに関するもので、これはフッ素系有機物からなるベリクル膜をフッ素有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなることを特徴とするものであり、これによればこの接着剤が接着強度の大きいもので実質的に光劣化しないものであるし、これがベリクル膜と同種または類似のフッ素系有機物からなるものであることから、長寿命で高性能のベリクルを得ることができるという有利性が与えられる。

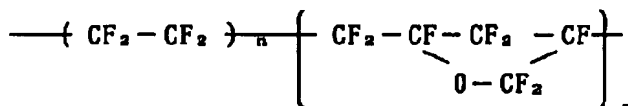
【0008】 本発明のリソグラフィー用ベリクルはフッ素系有機物からなるベリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなるものとされる。このベリクル膜を作るフッ素系有機物は本発明者らがすでに提案しているテトラフルオロエチレンと環状パーフルオロエーテル基を有する含フッ素モノマーを共重合して得られる非晶性の含フッ素重合体とすればよく、これには「テフロンAF」[米国デュポン社商品名]という商品名で市販されている式

## 【化1】



で示されるもの、または「サイトップ」〔旭硝子（株）製品名〕という商品名で市販されている式

\* 【化2】



で示されるものが例示される（特開平4-104155号公報参照）。

【0009】なお、このフッ素系有機物からのベリクル膜の製造は、この化合物をフッ素系の溶剤、例えばパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）やパーフルオロ（2-プロピルテトラドロピラン）などを用いて3~10%の濃度に溶解したのち、スピンコーターやナイフコーターを用いる溶液キャスト法で成膜すればよいが、この膜の厚さは0.5~10μm、好ましくは0.8~5μmのものとすればよく、このものは実用的な面から光の透過率が95%以上のものとされる。

【0010】このようにして作られたベリクル膜は安定性がよく、使用中に黄変したり、亀裂を発生することがなく、例えばg線（波長436nm）、i線（波長365nm）、エキシマレーザー（KrFレーザー；波長248nm）の使用範囲である波長210~500nmにおいてもすぐれた透明性を示し、長時間使用しても透明の低下は認められないというものであることから、ベリクル膜としてもすぐれた物性を示すものである。

【0011】また、本発明ではこのフッ素系有機物からなるベリクル膜がこのフッ素系有機物と同一または類似のフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着されるのであるが、このフッ素系有機物からなる接着剤と※

※としては前記したテフロンAF（前出）、サイトップ（前出）などでも良いが、フレームとの接着性を高めるためにはテフロンAF、サイトップの末端をアクリルやメトキシ基で処理したものを用いることがよい。なお、ここに使用されるベリクル枠は公知のものでよく、したがってこれはアルミニウム、ステンレスなどで作られたものとすればよい。

【0012】本発明のリソグラフィー用ベリクルは前記したようにフッ素系有機質からなるベリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなるものであるが、これによればベリクル膜がこのベリクル膜を構成するフッ素系有機質と同一または類似のフッ素系有機質からなる接着剤でベリクル枠に接着されているので、これが剥離することはないし、この接着剤は接着強度が大きく、光劣化することもないので、このベリクル膜は張力変化で膜が剥離したり、亀裂を起すこともなく、長時間安定して使用することができるといいう利性が与えられる。

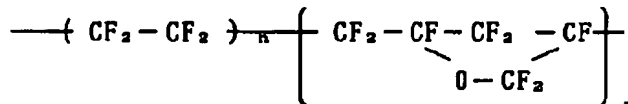
【0013】

【実施例】つぎに本発明の実施例をあげる。

実施例

式

【化3】



で示され、nとmとのモル比 n/mが0.52/1であるテトラフルオロエチレンと環状パーフルオロエーテル基を有する含フッ素モノマーとの重合体、サイトップCTXSタイプ〔旭硝子（株）製品名〕をその溶剤CTsolv 180〔旭硝子（株）製品名〕に溶解し、濃度6.0%の溶液を調製した。

【0014】ついでこの溶液を直径200mm、厚さ3mmの表面研磨した石英基板面に、スピンコーターを用いて膜厚が0.84μmの透明膜を形成させ、180℃で15分間乾燥してベリクル膜を形成した。

【0015】他方、ベリクル枠としてのアルマイト処理した120mm角のアルミニウムフレームの上面に、フッ素系有機物としてのサイトップCTXAタイプ〔旭硝子（株）製品名〕をその溶剤としてのCTsolv 160〔旭硝子（株）製品名〕に溶解した9.0%濃度のフッ素系有機物からなる接着剤を塗布し、3時間風乾させたのち、このアルミニウムフレームを130℃のホットプレート上にこの接着剤塗布面が上になるように載せ、5分後に前記で得たベリクル膜をこの接着剤塗布面にのせて接着させた。

5

【0016】ついで、このベリクル膜を基板から剥離し、余分な膜を取り除いたところ、アルミニウムフレームにフッ素系有機物からなるベリクル膜が強い接着強度で接着しているベリクルが得られ、このベリクル膜は張力変化で膜が剥離したり、亀裂を起すこともなかった。

【0017】

【発明の効果】本発明はリソグラフィー用ベリクルに関するものであり、これは前記したようにフッ素系有機物からなるベリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でベリクル枠に接着してなることを特徴とするものである 10

6

が、このものはこのベリクル膜がフッ素系有機物からなるものとされているので短波領域で使用しても黄変したり、亀裂の発生もなく、これはまたベリクル枠にこれと同種または類似のフッ素系有機物から接着剤で接着されているので剥離することがなく、この接着剤が接着強度が大きく、光劣化することもないので、このベリクル膜が張力変化で剥離したり、亀裂を起すこともなく、長時間安定して使用することができるという有利性が与えられる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 芳宏  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内